

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238109

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C01B 3/38
 C01B 3/32
 H01M 8/04
 H01M 8/06
 // H01M 8/10

(21)Application number : 2002-034145

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.02.2002

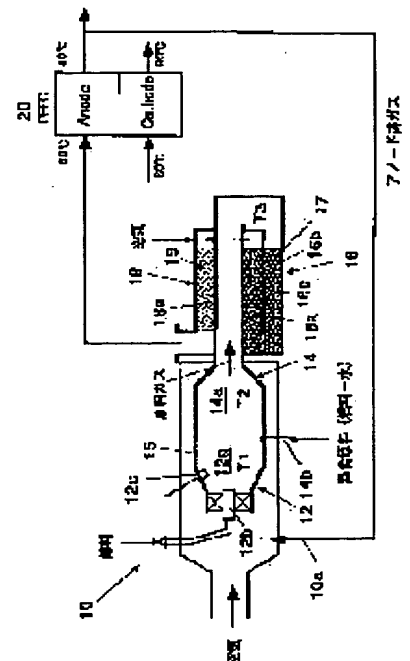
(72)Inventor : HIRATA TETSUYA

(54) FUEL TREATING DEVICE AND ITS STARTING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel reforming device which can start in a short time even when employing a liquid fuel and easily miniaturized, to provide a fuel treating device using the fuel reforming device and a starting method for the fuel treating device.

SOLUTION: The fuel treating device is provided with an over-rich combustion burner 12 where a high-temperature gas is generated by burning the fuel with the fuel-air ratio of ≥ 1 , an evaporating and heating device 14 where a mixed raw material of the fuel and water is evaporated and heated to a desired temperature with the generated high-temperature gas, a reformer 16 which is arranged in the downstream side of the evaporating and heating device and where the mixed raw material is reformed to a hydrogen containing gas by applying a packed CO-removing catalyst, and a CO-remover 18 which is arranged in the downstream side of the reformer and where carbon monoxide is selectively removed with a packed CO-removing catalyst. The reformer 16 and the CO-remover 18 are integrally formed and have heat transfer surfaces 16a, 18a which indirectly heat the reforming catalyst and the CO-removing catalyst with the mixed raw material poured in.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
 of rejection]

[Date of extinction of right]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料を燃空比1以上で燃焼させて高温ガスを発生させる過濃燃焼バーナ(12)と、発生した高温ガスにより燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱する蒸発加熱装置(14)と、該蒸発加熱装置の下流側に設けられ、充填された改質触媒により混合原料を水素含有ガスに改質する改質器(16)と、該改質器の下流側に設けられ、充填されたCO除去触媒により一酸化炭素を選択的に除去するCO除去器(18)とを備え、前記改質器とCO除去器は一体に形成されており、かつ流入する混合原料で改質触媒とCO除去触媒を間接加熱する伝熱面(16a、18a)を有する、ことを特徴とする燃料処理装置。

【請求項2】 前記過濃燃焼バーナ(12)は、燃料を燃空比1以上で燃焼させる燃焼室(12a)と、該燃焼室内に燃料を噴射する燃料噴射器(12b)と、燃料を着火するイグナイタ(12c)とを備え、前記蒸発加熱装置(14)は、燃焼室の下流側に連結された蒸発加熱室(14a)と、燃焼室または蒸発加熱室に混合原料を噴霧する原料噴霧器(14b)とを備え、

【請求項3】 燃料を燃空比1以上で燃焼させて高温ガスを発生させる過濃燃焼ステップ(A)と、発生した高温ガスにより燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱する蒸発加熱ステップ(B)と、加熱された混合原料を水素含有ガスに改質する改質ステップ(C)と、を備え、

起動時と定常運転時とで、混合原料の蒸発量を変化させて、改質器の入口ガス温度が触媒の耐熱温度を超えないように前記蒸発加熱室における混合原料の温度を制御する、ことを特徴とする燃料処理装置の起動方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料を加熱、改質、CO除去する燃料処理装置とその起動方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池自動車の研究開発が活発に行われており、特に、燃料電池としては作動温度が比較的低い(100℃前後)固体高分子型燃料電池(PEFC)が有力である。また燃料としては、補給が容易でインフラ整備の必要性が少ないメタノールが有力視されている。この場合、メタノールを水素に改質する改質器が必須となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】メタノールを改質する改質器としては、例えば「メタノール改質器」(特開昭63-50302号)が開示されている。この改質器は、中空円筒形の反応管の内部に改質触媒を充填し、外部から燃焼排ガスで加熱し、内部を流れる原料ガスを改

質するものである。

【0004】しかし、特開昭63-50302号の「メタノール改質器」は、自動車用に搭載するには、(1)大型で重く、(2)起動に時間がかかり、(3)負荷変化への応答性が低く、(4)発生した水素含有ガス中のCO濃度が高く、燃料電池の電極を劣化させる、等の問題点があった。

【0005】また、高いメタノール転化率を維持しつつCOガスの生成を低くできる手段として、例えば、「水素含有ガスの製造方法」(特開平6-256001号、特開平6-279001号)が開示されている。この方法は、メタノール、酸素、水を加熱した触媒に接触させて反応させるものであり、燃料の一部を燃焼させる部分酸化を利用している。

【0006】しかし、特開平6-256001号及び特開平6-279001号の「水素含有ガスの製造方法」は、(5)触媒の予熱に時間がかかり、(6)CO濃度を従来のリン酸型燃料電池には適用可能な程度(約1%前後)まで下げることができるが、車載用に適した固体高分子型燃料電池(PEFC)に適用するには依然としてCO濃度が高い問題点があった。

【0007】更に、CO濃度が極めて低い水素含有ガスを生成することができる「燃料改質装置」(特開平8-157201号)が開示されている。この装置は、改質器、選択酸化部、部分酸化部、及び制御装置を備え、選択酸化部で一酸化炭素のみを酸化し、部分酸化部で残存の一酸化炭素を酸化することで、CO濃度が極めて低い(数ppm)水素含有ガスを生成し、PEFCへの適用を可能にしている。

【0008】しかし、特開平8-157201号の「燃料改質装置」は、改質器が特開昭63-50302号と同様の間接加熱型であるため、起動に時間がかかり、負荷変化への応答性が低い問題点があった。

【0009】すなわち、従来の改質器はコンパクト化しにくく、負荷応答性が低く、反応器の予熱・起動に時間がかかり車両搭載用の燃料電池用としては不十分である問題点があった。

【0010】上述した問題点を解決するため、本発明の出願人等は、先に、「燃料電池用改質器とその起動方法」を創案し、出願した(特開2001-226106)。この発明は、図2に示すように、水蒸気を含む原料ガスを部分酸化させその発熱で原料ガスを水素含有ガスに改質する燃焼・改質触媒1が充填された部分酸化改質器2と、該部分酸化改質器の上流側と下流側に空気を供給する上流側空気ライン4及び下流側空気ライン6と、部分酸化改質器内の温度を検出して上流側空気ライン4及び下流側空気ライン6の空気流量を制御する流量制御器8とを備え、改質器内の上流側温度が触媒の耐熱温度を超えないように上流側空気ラインの空気流量を制御し、かつ改質器内の下流側温度が所定の温度範囲にな

るように下流側空気ラインの空気流量を制御するものである。

【0011】この発明により、燃焼・改質触媒 1 が充填された部分酸化改質器 12 に空気ライン 4、6 から空気を供給するので、触媒の作用により水蒸気を含む原料ガスの一部が直ちに部分酸化し、その発熱で燃焼・改質触媒を直接加熱するので、間接加熱式のように大型の熱交換器が不要となり、短時間に加熱でき、燃料電池の急速な負荷変化に容易に追従できるようになった。

【0012】しかし、特開 2001-226106 の場合でも、燃料として液体燃料（例えばメタノール）を用いる場合、燃料の加熱に熱交換器・蒸発器を用い、加熱・蒸発させるため、装置が大きくなり、かつ起動に時間がかかっていた。また、部分酸化改質器内でも部分酸化により加熱するため、原料ガスの供給温度は反応温度より低くする必要があり、改質反応が入口付近では十分に進行せず、触媒が十分に利用できていなかった。

【0013】また、これらの問題点を解決するために、特開平 7-215702 号、特開 2001-153313 等が提案されている。

【0014】特開平 7-215702 号の「燃料改質装置」は、燃料噴射ノズルからの燃料を完全燃焼させる工程と、燃料気化用コイルからの燃料を部分酸化反応させる工程とを備え、装置の前段部において、バーナとして理論空燃比で完全燃焼させ、この熱で触媒床と反応ガスの加熱を行い、触媒床においては、部分酸化により CO が発生し、この CO と完全燃焼により生成した水蒸気により水素へのシフト反応が行われるものである。

【0015】しかし、この装置では、前段部において完全燃焼させるため、空燃比を非常に大きく（14.5 以上に）設定するため、下流部に大量の酸素が残留し、これを部分酸化により完全に消費する必要がある。また、その結果大量の CO が発生するため、CO 濃度を従来のリン酸型燃料電池には適用可能な程度（約 1% 前後）まで下げることが困難である。またこの CO と燃焼により生成した水蒸気のみを反応させるため、改質反応の制御が困難である等の問題点があった。

【0016】また、特開 2001-153313 の「部分酸化バーナ」は、燃焼空間壁の内壁にセラミック部材を設け、燃焼空間の下流側に、液体燃料を気化させる機構を備える熱交換器を配設し、熱交換器で気化した燃料ガスを燃焼空間で燃焼させるものである。

【0017】この装置は、低い空気比でも火炎を安定化させることができるが、セラミック部材や熱交換器が十分加熱されるまで、安定燃焼が困難であり、その結果起動時間がかかる。また、排ガス温度を低減するために熱交換器を用いるため、装置構造が複雑かつ大型となり、かつその温度制御が困難である問題点があった。

【0018】本発明は上述した種々の問題点を解決するために創案されたものである。すなわち、本発明の目的

は、燃料として液体燃料を用いる場合でも、短時間で起動でき、かつ容易に小型化ができる燃料処理装置とその起動方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、燃料を燃空比 1 以上で燃焼させて高温ガスを発生させる過濃燃焼バーナ（12）と、発生した高温ガスにより燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱する蒸発加熱装置（14）と、該蒸発加熱装置の下流側に設けられ、充填された改質触媒により混合原料を水素含有ガスに改質する改質器（16）と、該改質器の下流側に設けられ、充填された CO 除去触媒により一酸化炭素を選択的に除去する CO 除去器（18）とを備え、前記改質器と CO 除去器は一体に形成されており、かつ流入する混合原料で改質触媒と CO 除去触媒を間接加熱する伝熱面（16a、18a）を有する、ことを特徴とする燃料処理装置が提供される。

【0020】上記本発明の構成によれば、過濃燃焼バーナ（12）で燃料を燃空比 1 以上で燃焼させて高温ガスを発生させるので、燃料として液体燃料を用いる場合でも、短時間で着火し、例えば 1000℃ 以上の高温ガスを短時間（数秒程度）で発生することができる。また、蒸発加熱装置（14）で燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱するので、温度制御が容易にできる。

【0021】さらに加熱された混合原料を一体に形成された改質器（16）と CO 除去器（18）に直接供給できるので、放熱ロスを最小限度に抑えて、改質と CO 除去ができ、燃料電池にそのまま供給して発電に用いることができる。また、改質器と CO 除去器が、流入する加熱された混合原料で改質触媒と CO 除去触媒を間接加熱する伝熱面（16a、18a）を有しているので、別の熱交換器なしで、改質器と CO 除去器を所望の温度に加熱でき、全体を容易に小型化ができる。

【0022】更に、着火、燃焼、加熱、改質、CO 除去を短時間にできるので、燃料電池の起動が短時間でできる。

【0023】本発明の好ましい実施形態によれば、前記過濃燃焼バーナ（12）は、燃料を燃空比 1 以上で燃焼させる燃焼室（12a）と、該燃焼室内に燃料を噴射する燃料噴射器（12b）と、燃料を着火するイグナイタ（12c）とを備え、前記蒸発加熱装置（14）は、燃焼室の下流側に連結された蒸発加熱室（14a）と、燃焼室または蒸発加熱室に混合原料を噴霧する原料噴霧器（14b）とを備える。

【0024】この構成により、燃料噴射器（12b）で燃焼室（12a）内に燃料を噴射し、イグナイタ（12c）で燃料を着火するだけで、短時間に例えば 1000℃ 以上の高温ガスを発生することができる。また、原料噴霧器（14b）により燃焼室（12a）または蒸発加

10

20

30

40

50

熱室(14a)に混合原料を噴霧するだけで、燃料と水の混合原料を蒸発させて加熱することができ、かつその流量で温度制御が容易にできる。

【0025】また、本発明によれば、燃料を燃空比1以上で燃焼させて高温ガスを発生させる過濃燃焼ステップ(A)と、発生した高温ガスにより燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱する蒸発加熱ステップ(B)と、加熱された混合原料を水素含有ガスに改質する改質ステップ(C)と、を備え、起動時と定常運転時とで、混合原料の蒸発量を変化させて、改質器の入口ガス温度が触媒の耐熱温度を超えないように前記蒸発加熱室における混合原料の温度を制御する、ことを特徴とする燃料処理装置の起動方法が提供される。

【0026】この起動方法により、過濃燃焼ステップ(A)で燃料を燃空比1以上で燃焼させて高温ガスを発生させるので、燃料として液体燃料を用いる場合でも、短時間で着火し、例えば1000℃以上の高温ガスを短時間(数秒程度)で発生することができる。

【0027】また、蒸発加熱ステップ(B)で燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱するので、温度制御が容易にできる。さらに改質ステップ(C)において、混合ガスの保有する熱で下流側に位置する改質触媒を直接及び間接に加熱することができるので、別の熱交換器なしで、改質器とCO除去器を所望の温度に加熱でき、全体を容易に小型化ができる。また、更に、着火、燃焼、加熱、改質、CO除去を短時間でできるので、燃料電池の起動が短時間でできる。

【0028】更に、起動時と定常運転時とで、混合原料の蒸発量を変化させて、改質器の入口ガス温度が触媒の耐熱温度を超えないように前記蒸発加熱室における混合原料の温度を制御するので、速い起動ができるばかりでなく、触媒の加熱を防止して触媒寿命を延ばし、高温におけるCOの発生を抑制することができる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。なお、各図において共通する部分には同一の符号を付して使用する。

【0030】図1は、本発明による燃料処理装置の全体構成図である。この図に示すように、この燃料処理装置10は、過濃燃焼バーナ12、蒸発加熱装置14、改質器16、及びCO除去器18からなり、固体高分子型燃料電池20(PEFC)に水素含有ガスを供給して発電するようになっている。

【0031】過濃燃焼バーナ12は、燃料を燃空比1以上で燃焼させて高温ガスを発生させる燃焼器(ブリバーナ)である。過濃燃焼バーナ12は、起動用に燃焼負荷の大きいものを備えるのが好ましいが、起動用と定常運転用に2台を設置してもよい。この図に示すように、過濃燃焼バーナ12は、燃焼室12a、燃焼室12a内に燃料を噴射する燃料噴射器12b及び燃料を着火するイ

グナイタ12cを備える。燃焼室12aでは燃料を燃空比1以上で燃焼させ、高温(例えば1000℃以上)の燃焼ガスを発生する。

【0032】過濃燃焼バーナ12の燃料は、好ましくは改質原料と同じメタノール、メタン、ガソリン(ナフサ)、その他の炭化水素化合物である。またこの燃料と水を混合した混合原料をそのまま燃焼させてもよい。燃空比1以上の燃焼とは、燃料と空気の当量比が1以上であることを意味し、燃焼後の高温ガスが酸素を含まない還元状態となるものをいう。

【0033】蒸発加熱装置14は、燃焼室12aの下流側に連結された蒸発加熱室14aと、燃焼室12aまたは蒸発加熱室14aに混合原料を噴霧する原料噴霧器14bとを備え、発生した高温ガスにより燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱する装置である。

【0034】混合原料は、メタノール、メタン、ガソリン(ナフサ)、その他の炭化水素化合物と水との混合体である。水の混合比率は、改質器16に供給される混合ガス中の水蒸気と炭化水素化合物の比率(S/C)が改質に適した値(例えば、S/C=1.5前後)に設定する。

【0035】従って、過濃燃焼バーナ12と蒸発加熱装置14により、酸素を含まない高温ガス(温度T1)を発生させ、発生した高温ガスにより燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度(T2)まで加熱する。

【0036】改質器16には、水蒸気を含む原料ガスを水素含有ガスに改質する改質触媒17が充填されている。改質触媒17には、例えば、銅-亜鉛系、貴金属系、ニッケル、ニッケル合金、その他の改質触媒を用いることができる。銅-亜鉛系の改質触媒の耐熱温度は例えば約400℃であり、最適使用温度は約250~350℃である。

【0037】CO除去器18には、一酸化炭素を選択的に除去するCO除去触媒19が充填されている。CO除去触媒19にも、例えば、銅-亜鉛系、貴金属系、ニッケル、ニッケル合金、その他の周知の触媒を用いることができる。銅-亜鉛系のCO除去触媒の耐熱温度は例えば約400℃であり、最適使用温度は約200~300℃である。

【0038】図1において、改質器16とCO除去器18は一体に形成されており、かつ流入する混合原料で改質触媒17とCO除去触媒19を間接加熱する伝熱面16a、18aを有する。すなわち、改質器16は、蒸発加熱装置14から流入する混合原料と伝熱面16aを介して接する下流側改質室16cと、その上流側改質室16bとからなる。上流側改質室16bには、伝熱面16aで熱交換して温度がT3まで下がった混合原料ガスが流入する。

【0039】改質器16は、混合原料ガスを水素を含む改質ガス(水素含有ガス)に改質し、このガスをCO除

10

20

30

40

50

去器 18 に供給する。

【0040】CO 除去器 18 は、蒸発加熱装置 14 から流入する混合原料と伝熱面 19a を介して接する反応室を有する。またその上流側には CO の選択除去反応に必要な量の空気が供給できるようになっており、この CO 選択除去反応により、改質器 16 から供給された改質ガス（水素含有ガス）中の CO 濃度を低減する。

【0041】CO 除去器 18 を出た水素含有ガスは燃料電池に供給され、ここで水素含有ガスと空気により電気化学的に発電する。可燃性ガスを含む燃料電池のアノード排ガスは、起動時には過濃燃焼バーナ 12 へ戻して可燃成分を燃焼させ、定常時には N_2 、 CO_2 の発生を抑えるために別の燃焼器で燃焼するのがよい。この燃焼熱は、燃料、改質器の間接加熱等に用いることができる。

【0042】上述した燃料処理装置を用いた本発明の起動方法は、過濃燃焼ステップ（A）、蒸発加熱ステップ（B）及び改質ステップ（C）からなる。過濃燃焼ステップ（A）では燃料を燃空比 1 以上で燃焼させて酸素を含まない高温ガスを発生させる。蒸発加熱ステップ（B）では、発生した高温ガスにより燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱する。この温度は、起動時と定常運転時とで、混合原料の蒸発量を変化させて、改質器の入口ガス温度が触媒の耐熱温度を超えないように前記蒸発加熱室における混合原料の温度を制御する。更に改質ステップ（C）では、加熱された混合原料を水素含有ガスに改質する。

【0043】上述した本発明の構成によれば、過濃燃焼バーナ 12 で燃料を燃空比 1 以上で燃焼させて酸素を含まない高温ガスを発生させるので、燃料として液体燃料（例えばメタノール）を用いる場合でも、短時間で着火し、高温ガスを短時間（数秒程度）で発生することができる。この高温ガスは、メタノールと水の混合燃料を使用し、改質に適した $S/C = 1.5$ とした場合、燃空比 1 で約 1670 K、燃空比 1.1 で約 1470 K であり、約 1200 °C の高温（T1）を混合燃料を直接燃焼させた場合でも得られることが試算により確認された。

【0044】また、蒸発加熱装置 14 で燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度（T2）に加熱するので、温度制御が容易にできる。蒸発加熱室 14a における混合原料ガスの温度（T2）は、起動時には昇温を速めるため 800 °C 程度に設定し、定常時には 400 °C 前後に設定するのがよい。この結果、起動時及び定常時において、改質器 16 の上流側に流入する混合原料ガスの温度（T3）を触媒の耐熱温度を超えない温度（例えば 350 °C 以下）に設定することができる。なお、CO 除去器における空気の噴射の有無により、伝熱面 18a の温度が若干変化するが、この場合でも、混合原料ガスの温度（T3）を所望の温度（例えば 350 °C 以下）に維持することができる。

【0045】さらに加熱された混合原料を一体に形成さ

れた改質器 16 と CO 除去器 18 に直接供給できるので、放熱ロスを最小限度に抑えて、改質と CO 除去ができ、燃料電池にそのまま供給して発電に用いることができる。また、改質器と CO 除去器が、流入する加熱された混合原料で改質触媒と CO 除去触媒を間接加熱する伝熱面 16a、18a を有しているので、別の熱交換器なしで、改質器と CO 除去器を所望の温度に加熱でき、全体を容易に小型化ができる。

【0046】更に、着火、燃焼、加熱、改質、CO 除去を短時間にできるので、燃料電池の起動が短時間でできる。

【0047】また、燃料噴射器 12b で燃焼室 12a 内に燃料を噴射し、イグナイタ 12c で燃料を着火するだけで、短時間に例えば 1000 °C 以上の高温ガスを発生することができる。また、原料噴霧器 14b により燃焼室 12a または蒸発加熱室 14a に混合原料を噴霧するだけで、燃料と水の混合原料を蒸発させて加熱することができ、かつその流量で温度制御が容易にできる。

【0048】また、燃料加熱装置（10）で短時間に混合原料を蒸発・加熱し、触媒の耐熱温度を超えない温度（例えば 350 °C 以下）で改質器 16 に供給して、改質反応を入口付近でも十分に進行させ、触媒を十分に利用することができる。

【0049】また、改質器 16 内の下流側の改質触媒を間接加熱する熱交換器と、過濃燃焼バーナ 12 内で発生した高温ガスの一部を該熱交換器に供給する高温ガスラインとを備え、下流側の改質触媒を高温ガスで間接加熱する構成により、下流側の改質触媒の改質反応（吸熱反応）による温度低下を抑制し、改質器における改質率を高めることができる。

【0050】また、本発明の起動方法により、過濃燃焼ステップ（A）で燃料を燃空比 1 以上で燃焼させて高温ガスを発生させるので、燃料として液体燃料（例えばメタノール）を用いる場合でも、短時間で着火し、例えば 1000 °C 以上の高温ガスを短時間（数秒程度）で発生することができる。

【0051】また、蒸発加熱ステップ（B）で燃料と水の混合原料を蒸発させて所望の温度に加熱するので、温度制御が容易にできる。さらに改質ステップ（C）において、混合ガスの保有する熱で下流側に位置する改質触媒を直接及び間接に加熱することができるので、別の熱交換器なしで、改質器と CO 除去器を所望の温度に加熱でき、全体を容易に小型化ができる。また、更に、着火、燃焼、加熱、改質、CO 除去を短時間にできるので、燃料電池の起動が短時間でできる。

【0052】更に、起動時と定常運転時とで、混合原料の蒸発量を変化させて、改質器の入口ガス温度が触媒の耐熱温度を超えないように前記蒸発加熱室における混合原料の温度を制御するので、速い起動ができるばかりでなく、触媒の加熱を防止して触媒寿命を延ばし、高温に

10

20

30

40

50

